

Partial translation of JP Sho50-100, A.

TITLE: Process for producing silicon-containing resinous material

CLAIM:

A process for producing silicon-containing resinous material, comprising addition-polymerizing (a) a hydrogenated silicon compound having at least two hydrogen atoms bound to a silicon atom with (b) an isocyanuric acid compound selected among an alkenyl isocyanurate and its derivative.

(END)

Best Available Copy



① 日本国特許庁

# 公開特許公報

(2,000円)

特

許

願

特許番号

昭和 48 年 5 月 2 日

特許庁長官 殿

発 明 の 名 称 けい素を含む樹脂状物の製造法

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内  
氏 名 田 中 五 郎

特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
名 称 株式会社 日立製作所  
代 表 者 吉 山 博 吉

代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
株式会社 日立製作所 内  
電 話 東京 270-2111 (大代表)

氏 名 (6189) 弁 理 士 高 橋 明

48-048500

明 細 書

発明の名称 けい素を含む樹脂状物の製造法

特許請求の範囲

(a) けい素原子に結合した少なくとも2個の水素原子を有する水素化合物と(b) イソシアヌール酸アルケニルおよびその誘導体から選ばれるイソシアヌール酸化合物とを、付加重合反応させることを特徴とするけい素を含む樹脂状物の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は新規な化学構造を有するけい素含有樹脂状物の製造法に係わるもので、その目的とするところは、架橋即ち硬化することにより耐熱性、機械的強度並びに接着性のすぐれた硬化物となり、加えて価格の安い新規なけい素含有樹脂状物を提供することにある。

本発明の特徴とするところは、(a)けい素原子に結合した少なくとも2個の水素原子を有する水素化合物と(b)イソシアヌール酸アルケニルおよびその誘導体から選ばれるイソシアヌール酸化合物とを、付加重合反応させることにある。

(1)

①特開昭 50-100

③公開日 昭50.(1975) 1. 6

②特願昭 48-48500

②出願日 昭48.(1973) 5. 2

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

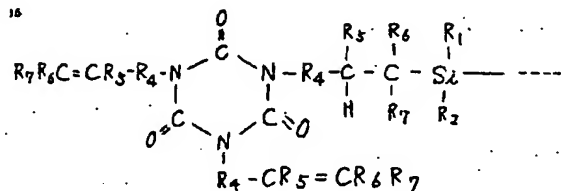
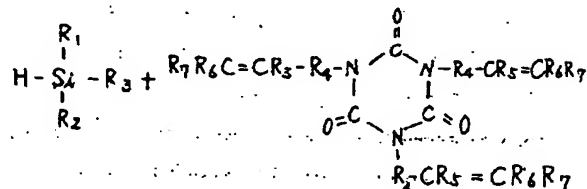
6653 45

26(5)L22

6653 45

25(1)D8

本発明の反応はイソシアヌール酸化合物が有する不飽和結合への水素化けい素化合物の水素の付加反応である。反応形態および生成樹脂状物の化学構造は反応成分である上記(a)および(b)成分の官能基数や当量比の違いによつて様々であるが、基本的な反応機構は次式の通りである。



(2)

(a)成分と(b)成分との反応は通常の場合、等モル比にて行なわれる。(a)成分の水素並びに(b)成分のアルケニル基あるいはその誘導基などの活性な基が多数残存すると空気中の水分、酸素などと反応し、劣化を起す恐れがある。

しかし本発明において次のような場合にはこの種の残存活性基が効果的な役割を果たすことになる。それは目的樹脂状物を溶剤可溶のワニスとして用いる場合や有機合成における中間体として用いる場合である。また官能基数を減らせば低分子量の付加体やプレポリマーが得られる。

本発明における(a)成分と(b)成分との付加重合反応に際しては溶媒は必ずしも必要ではない。しかし、溶剤型ワニスを目的とするような場合には溶媒の使用が可能である。溶媒を使用した場合には付加重合時の攪拌操作あるいは反応熱の制御が比較的容易である。

勿論、溶剤型ワニスを目的とする場合でも反応溶媒を用いることなく、反応終了後溶媒に溶かすようにしてもよい。溶媒としては特に限定されるも

(3)

ある。

本発明は付加重合反応を途中で止めれば生成樹脂状物は溶媒可溶の初期重合物が得られる。このものは溶媒に溶かして、若しくはそのままワニスとして注形材料、合剤、接合剤、接着剤に供することができる。また付加重合反応を一挙に完結させることにより硬化物を得ることもできる。この方法の場合には適用製品に適用した形態において付加重合を進め、かつ完結するようにするとよい。

~~更に前記初期重合物は原料成分である(a)成分および(b)成分と適当に混合して硬化することである。~~

本発明において、硬化の系ビニルモノマあるいはオレフィンモノマを共重合させることが可能である。また前記(a)成分あるいは(b)成分を共存させて硬化させることもできる。

本発明で用いる(a)成分のけい素化合物は一般式が $H-Si-R_1 \cdot R_2 \cdot R_3$  (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ はけい素原子に結合している原子または原子団で、例えば水素原子、有機基、有機

(5)

のではない。例えばベンゼン、トルエン、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトンなどのように反応成分若しくは生成する樹脂状物と相溶性の良いものならば芳香族系、脂肪族系の如何を問わず使用することができる。

本発明において、付加重合反応は、無触媒下では200℃以上の高温にて行なわれる。これに対して付加重合触媒の存在下では200℃以下で反応させることも可能である。通常の場合には付加重合触媒の存在下において50～150℃の範囲で反応させることにより本発明は充分達成される。上記の温度範囲は反応速度および加熱操作の容易性の点から最も合理的である。ここで前記付加重合触媒としては公知のもの総てが使用可能である。例えばルイス酸、有機塩基、パラジウム・アルミナ、ラネーニッケル、白金、過酸化物、紫外線、γ線などが用いられる。

また、特に有用なのは白金黒、白金アスベスト、白金シリカゲル、白金活性炭、白金アルミナ、塩化白金酸、塩化白金酸塩、塩化白金酸錯塩などで

(4)

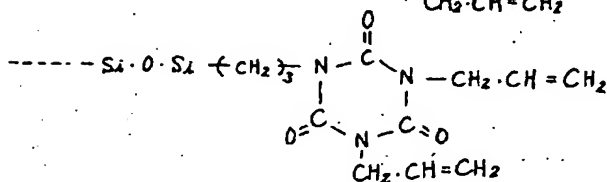
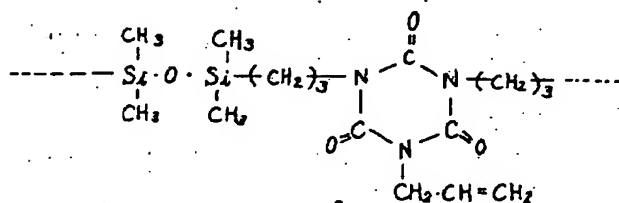
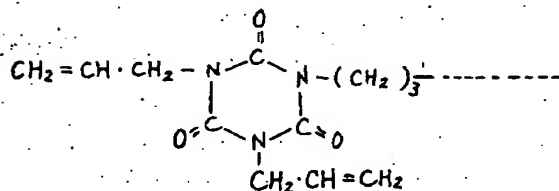
けい素基、ハロゲン原子などであり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ のうち少なくとも1個は水素原子またはHSi結合を含む有機けい素基である)で示されるものである。具体的には、例えば $SiH_4$ 、 $H_2SiCl_2$ 、 $(C_2H_5Si)_2CH_3$ 、 $(CH_3)_3SiH$ 、 $C_6H_5SiH_2$ 、 $C_6H_5SiH_3$ 、 $(OC_2H_5)_2SiH_2$ 、 $(C_2H_5)_2SiH_2$ 、 $C_2H_5SiH_3$ などのシラン化合物、

(6)



に投入すると水素ガスの発生が認められた。そこで反応を更に3時間続けた。ここで再び反応液を採取し、水酸化カリウムのアルコール溶液中に投入したが、もはや水素ガスの発生は認められず、けい素に結合している水素は実質的に完全に反応して消失したことを確かめた。その後なお1時間還流させた後室温まで冷却し、かつ反応液を5%の炭酸ソーダ水溶液100 mlを加えて洗浄し、更に蒸留水100 mlで2回洗浄した。洗浄後水層を除去し、反応生成物のベンゼン溶液を硫酸マグネシウムで脱水乾燥し、しかる後ベンゼンを留去して粘稠な液体13107gを得た。このものを赤外線吸収スペクトルで調べたところ、反応前に認められた $2200\text{ cm}^{-1}$ の吸収が消えており、 $\text{H Si} \equiv$ が消失したことを示し、また核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、反応前に存在していた $\delta 6\text{ p. p. m}$ のシグナルが消え、 $0.5\text{ p. p. m}$ に新しいシグナルが発生しており、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si} \equiv$ が生成したことを示した。

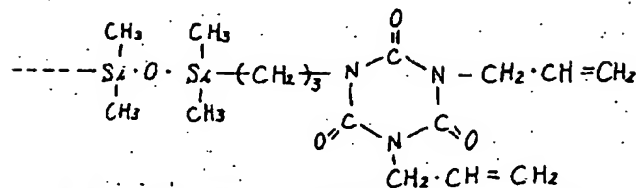
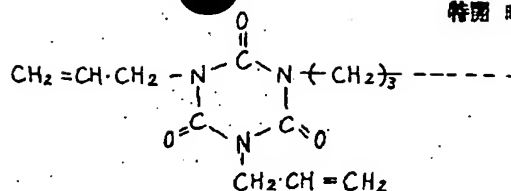
以上の結果より生成物の化学構造は



であることを確かめた。

#### 実施例3

攪拌機、温度計、還流冷却管および滴下ローブを備えた100 ccの4つ口フラスコに、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン13.56 g



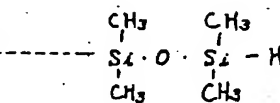
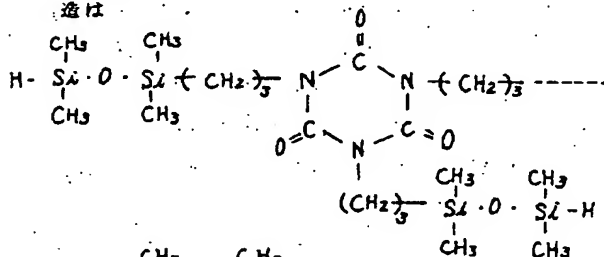
であることを確認した。上記の化学構造は核磁気共鳴スペクトルの積分値、分子量測定値および元素分析値によっても確かめた。

#### 実施例2

イソシアヌール酸トリアリル150 g (0.6 モル)、1, 1, 3, 3-テトラメチルシロキサン53.7 g (0.4 モル)と配合比を変えた他は実施例1と全く同じ条件、要領にて目的の樹脂状物198 gを得た。このものの化学構造は

(0.101モル)およびトルエン25 mlを入れて混合し、これに白金アルミナ触媒( $5 \times 10^{-1}\text{ atm-Pt/g-Alumina}$ )0.3964 gを入れ、攪拌して懸濁状にしておく。

次にフラスコを120℃に加熱してゆるやかに還流させ、滴下ローブよりイソシアヌール酸トリアリル8.38 g (0.0337モル)を20分間かけて徐々に滴下する。滴下終了後4時間還流を続けて反応させた後室温まで冷却した。反応液を濾過し、かつ濾液からトルエンを留去して微黄色の低粘度液体19.94 gを得た。このものの化学構造は



であることを確かめた。

#### 実施例 4

イソシアヌール酸トリアリル 8.3 g (1 当量) と 1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン 6.0 g (1 当量) とを混合すると透明な微黄色の液体混合物となつた。

次にこの混合物 1.0 g に、付加重合触媒として濃度 2% の塩化白金酸ブチルアルコール溶液 0.015 ml を加え、無溶媒にて、120℃に加熱して付加重合し、6.8 分で硬化した。また前記触媒溶液 0.010 ml の場合は 12.6 分で硬化、0.035 ml 添加で 10.0℃に加熱した場合は 4.4 分で硬化し、更に同温度で 0.030 ml 添加した場合は 13.0 分で硬化し、均質で透明な樹脂状物が得られた。

#### 実施例 5

実施例 1 で得た樹脂状物 15.86 g (0.1 当量) と 1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン 6.0 g (0.1 当量) とを混合した後これに付加重合触媒として 2% の塩化白金酸溶

05

結果、均一で強靱な板状硬化物が得られた。

#### 実施例 8

イソシアヌール酸トリアリル 1 当量と 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 1 当量とを配合してなる混合物 1.0 g を実施例 5 と全く同じ方法で付加重合して硬化させ、均質で強靱な板状樹脂状物を得た。

#### 実施例 9

イソシアヌール酸トリアリル 1 当量と 1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン 1 当量とを配合してなる混合物 1.0 g を実施例 5 と全く同じ方法で付加重合して硬化させ、均質で強靱な板状樹脂状物を得た。

次に上記実施例 7~9 で得た硬化物の加熱減量特性を図に示す。図は加熱温度と重量残率との関係を示すグラフで、曲線 1 は実施例 7、曲線 2 は実施例 8、曲線 3 は実施例 9 の硬化物の特性を示すものである。試験は窒素ガス中で 1 分間に 10℃の割合で温度を上げ、重量残率(%)を測定したものである。

07

特開 昭50-100(5)

液 0.0015 ml を加え、120℃で 5 時間加熱すると、微黄色の透明な硬化物が得られた。

#### 実施例 6

実施例 3 で得た樹脂状物 10.9 g (0.05 当量) とイソシアヌール酸トリアリル 4.2 g (0.05 当量) とイソシアヌール酸トリアリル 4.2 g (0.05 当量) とを混合した後これに付加重合触媒として 2% の塩化白金酸溶液 0.0008 ml を加え、120℃で 5 時間加熱すると、微黄色の透明な硬化物が得られた。

#### 実施例 7

未反応アルケニル基を有する実施例 2 で得た反応生成物と未反応水素原子を有する実施例 3 で得た反応生成物とを同じ当量に配合してなる混合物 1.0 g に、付加重合触媒として濃度 2% の塩化白金酸ブタノール溶液 0.030 ml を添加し、これをシリコン表面処理した 2 枚の鉄板に挟み、100℃/10 時間、120℃/5 時間、150℃/2 時間、180℃/2 時間、200℃/2 時間、更に 225℃/1.5 時間の条件で硬化させた。この

06

図面の簡単な説明

図は樹脂状物の加熱減量特性を示すグラフである。

代理人 弁理士 高橋明夫

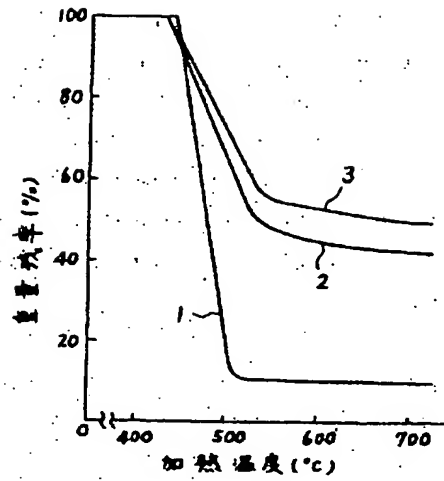
添附書類の目録

- |             |    |
|-------------|----|
| (1) 明 細 書   | 1通 |
| (2) 図 面     | 1通 |
| (3) 委 任 状   | 1通 |
| (4) 特 許 願 本 | 1通 |

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内  
氏 名 奈良原 俊 和



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**